

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭63-30366

⑬ Int. Cl.

C 04 B 35/56

35/58

識別記号

1 0 1

1 0 2

庁内整理番号

J-7158-4G

U-7158-4G

F-7158-4G

W-7158-4G

⑭ 公開 昭和63年(1988)2月9日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全13頁)

⑮ 発明の名称 窒化けい素-炭化けい素系複合材の製造法

⑯ 特 願 昭61-171601

⑰ 出 願 昭61(1986)7月23日

⑱ 発 明 者 安 富 義 幸 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

⑲ 発 明 者 中 村 浩 介 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

⑳ 出 願 人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地

㉑ 代 理 人 弁理士 小川 勝男 外2名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

窒化けい素-炭化けい素系複合材の製造法

## 2. 特許請求の範囲

1. 金属Si粉末とSiC粉末に焼結助剤を添加した成形体を窒素性ガス中で1500℃以下で加熱焼結することにより、上記金属Siが窒化したSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>粒子と、上記SiC粒子および焼結助剤とを非酸化性雰囲気中、1500℃～2200℃で焼結することを特徴とする窒化けい素-炭化けい素系複合材の製造法。

2. 焼結助剤が希土類化合物から選ばれる1種または2種以上である特許請求の範囲第1項記載の窒化けい素-炭化けい素系複合材の製造法。

3. 焼結助剤は、酸化ベリリウム、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化カルシウム、酸化チタン、酸化ケイ素、酸化クロム、酸化マンガ、酸化バナジウム、酸化鉄、酸化ニッケル、酸化コバルト、酸化亜鉛、酸化セリウム、酸化ジルコニウム、酸化ニオブ、酸化タンタル、窒

化アルミニウム、窒化チタン、窒化タンタル、窒化ホウ素から選ばれる1種または2種以上である特許請求の範囲第1項記載の窒化けい素-炭化けい素系複合材の製造法。

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は窒素けい素-炭化けい素系複合材及びその製造法に係り、特に靱性、耐熱衝撃性、高強度を必要とする構造用材料に関する。

〔従来の技術〕

一般に、エンジンやタービンなどの構造材に選するエンジニアリングセラミックスとしてSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>やSiCが考えられている。

工業レアメタルNo.73, 1980, P10に示すようにSiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>とも焼結材であるため技術的な工夫が要求されており、焼結研究が進められている。しかし、SiCとSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>はすぐれた特徴を有しているが同時に欠点を持っている。すなわち、SiCは硬く、高温においても強度が低下しないが、靱性におとる。一方、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>は

韌性に富んでいるが耐熱性に問題がある。

そこで、この2種類を組み合わせた複合材料を作ることにより、強度、耐熱衝撃性に優れ、特に韌性の大きい特殊な材料を作ることが可能と考えられるが、特開昭59-3067号、特開昭58-217468号、特開昭58-88169号に示すように従来の $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結合 $\text{SiC}$ 組成物は、機械的強度が不十分であり、機械構造物材料として使用するには不適当である。またこれまで $\text{SiC}$ と $\text{Si}_3\text{N}_4$ を同時に焼結させるのに好適な焼結助剤及び方法が確立されておらず、実用的なものがない。

〔発明が解決しようとする問題点〕

上記従来技術は、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ と $\text{SiC}$ の2種類の材料を同時に焼結するのに有効な焼結助剤及び方法が確立されていないために、強度、韌性、耐熱性の点について配慮されておらず、機械構造物材料として使用するには問題があつた。

本発明の目的は、金属 $\text{Si}$ の窒化反応を促進し、かつ $\text{Si}_3\text{N}_4$ と $\text{SiC}$ を焼結することのできる焼結助剤を使用し $\text{Si}_3\text{N}_4$ 母材中に、適量の $\text{SiC}$

の $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結合 $\text{SiC}$ と比較して結合強度を大きくできるので強度、特に耐熱衝撃性、韌性に対してすぐれた複合材を得ることが可能となつた。

本発明は、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ - $\text{SiC}$ 系複合材に $\text{Al}$ 、 $\text{Be}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{V}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Se}$ 、 $\text{Zr}$ 、 $\text{Nb}$ 、 $\text{Mo}$ 、 $\text{Ta}$ の酸化物、 $\text{Al}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Ta}$ 、 $\text{B}$ の窒化物（以下、これらを $\text{D}$ 化合物と称する）の中から選ばれる何れか1種または2種以上含有する。これら $\text{D}$ 化合物は、金属 $\text{Si}$ の窒化反応を促進すると共に、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{SiC}$ 粒子及び前記の $\text{A}$ 化合物とそれぞれ反応し粒界エネルギー低減により焼結反応を促進させるのに有効であり、 $\text{SiC}$ と $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粒子を強固に結合することができる。そして、これら $\text{D}$ 化合物は $\text{SiC}$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 系粒界に存在し、き裂伝播のエネルギーを吸収するので韌性の向上に寄与すると考える。

本発明において、 $\text{SiC}$ 粉末は $\alpha$ - $\text{SiC}$ 、 $\beta$ - $\text{SiC}$ 非晶質 $\text{SiC}$ の何れかを少なくとも1種を使用でき、平均粒径 $100\mu\text{m}$ 以下とする理由は、

粒子を存在させることにより高強度かつ特に韌性、耐熱衝撃性にすぐれた $\text{Si}_3\text{N}_4$ - $\text{SiC}$ 系複合材を提供することにある。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明を概説すれば、本発明は $\text{Si}_3\text{N}_4$ - $\text{SiC}$ 系複合材及びその製造法に関する発明であつて、上記目的は、金属 $\text{Si}$ 粉末と $\text{SiC}$ 粉末の混合物に焼結助剤を $0.05\sim 10\text{vol}\%$ 添加することにより達成される。

本発明は $\text{Si}_3\text{N}_4$ - $\text{SiC}$ 系複合材に含有される希土類化合物は、 $\text{Y}$ 、 $\text{La}$ 、 $\text{Ce}$ 、 $\text{Sc}$ 、 $\text{Pr}$ 、 $\text{Nd}$ 、 $\text{Sm}$ 、 $\text{Eu}$ 、 $\text{Gd}$ 、 $\text{Tb}$ 、 $\text{Dy}$ 、 $\text{Ho}$ 、 $\text{Er}$ 、 $\text{Tm}$ 、 $\text{Yb}$ 、 $\text{Lu}$ の元素から選ばれる化合物（以下、 $\text{A}$ 化合物と称す）何れか1種または2種以上である。これら $\text{A}$ 化合物は、金属 $\text{Si}$ の窒化反応を促進する役目があると共に、 $\text{SiC}$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粒子の表面エネルギーを低下させ、 $\text{SiC}$ と $\text{Si}_3\text{N}_4$ の体積拡散を促進させるのに有効であることが判明し、 $\text{SiC}$ と $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粒子を強固に結合することが可能となつた。これにより、従来

は、 $\text{SiC}$ 粒子は $100\mu\text{m}$ より大きいとへき開し易い。これは強度が低くなつたからである。

本発明において、金属 $\text{Si}$ の平均粒径を $10\mu\text{m}$ 以下とする理由は、平均粒径が $10\mu\text{m}$ より大きくなると窒化時間が長くなると共に残留 $\text{Si}$ が存在しやすくなるからである。そして金属 $\text{Si}$ の分散性が良好なので成形体の相対密度を向上することができたからである。

本発明において、金属 $\text{Si}$ と $\text{SiC}$ 粉末を出発原料とする理由は、金属 $\text{Si}$ 粉末を窒化性ガスと反応させて生成した $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粒子により $\text{SiC}$ 粒子を結合することにより、相対密度が $80\sim 95\%$ の高密度な一次焼結体を得られ、これを更に焼結助剤が働く温度で焼結することにより $100\%$ に近い焼結体を得ることが可能で、この場合の焼結による収縮を $10\%$ 以内に抑えることができ高寸法精度のものが得られる。これに対して、 $\text{SiC}$ と $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粉末を出発原料とするものは、 $\text{SiC}$ と $\text{Si}_3\text{N}_4$ の成形体の相対密度が $50\sim 60\%$ 程度であり、焼結に伴い $20\%$ 近く収縮し、寸法精

度が悪くなると共に変形などの問題がある。また、 $\text{SiC}$ 粒子と $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粒子の結合強度は金属 $\text{Si}$ 粉末から生成した $\text{Si}_3\text{N}_4$ で $\text{SiC}$ を結合したものの方が、 $\text{SiC}$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ を出発原料とするものより大きいからである。また、金属 $\text{Si}$ の窒化反応焼結に焼結助剤を添加して緻密化を行うポスト反応焼結 $\text{Si}_3\text{N}_4$ では、焼結による寸法変化率は比較的小さいが、単一母材であるので、靱性、耐熱衝撃性は本発明の $\text{Si}_3\text{N}_4$ - $\text{SiC}$ 系複合材に比較して劣るからである。

本発明において、窒化工程の1次加熱焼結によつて生成した $\text{Si}_3\text{N}_4$ 系は、 $\alpha$ 型 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\beta$ 型 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 及び $\text{Si}_2\text{ON}_2$ から成る、そして2次加熱焼結により生成した $\text{Si}_3\text{N}_4$ 系は、1次加熱焼結により生成した $\text{Si}_3\text{N}_4$ 系以外に $\alpha$ 型サイアロン、 $\beta$ 型サイアロンが一部含まれる。

本発明において、焼結体中に含有する $\text{SiC}$ 系組成物を10~60vol%とする理由は、10vol%より少ないと、また60vol%より多いと複合効果によつてもたらされる靱性や耐熱衝撃性の

系の特性が充分に発揮されないので、0.05~10vol%の範囲にする必要がある。

本発明において、金属 $\text{Si}$ 粉末と $\text{SiC}$ 粉末と焼結助剤から成る出発原料に $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粉末を添加しても良い。適宜な $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粉末は、金属 $\text{Si}$ を窒化反応により $\text{Si}_3\text{N}_4$ 相に変化させる時の核となり窒化反応が促進されるからである。

本発明において、成形用バインダはポリビニルブチラールやポリエチレンなどの有機高分子化合物、シリコンイミド化合物やポリシラン化合物などの有機珪素高分子化合物、熱可塑性樹脂、可塑剤、潤滑剤などを1~20重量部添加し、成形体の相対密度を50%以上とするのが好ましい。また、金属 $\text{Si}$ 粉末、 $\text{SiC}$ 粉末、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粉末は、市販のものをそのまま使用でき、ミルなどにより粉砕した丸みを帯びた粒子を使用してもよい。

#### 〔作用〕

$\text{SiC}$ は硬いが脆く、靱性に問題点があり、一方 $\text{Si}_3\text{N}_4$ は靱性がすぐれているが耐熱性に問題があった。このように特性が異なる $\text{SiC}$ と

特性の向上が期待できないからである。

本発明において、金属 $\text{Si}$ 粉末の窒化工程は無加圧下あるいは加圧下の何れによつても行うことができ、金属 $\text{Si}$ の融点(1410℃)以下では1000℃から長時間かけて加熱することにより、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ - $\text{SiC}$ 複合材の1次焼結体を得られる。窒化性ガス雰囲気としては、窒化、アンモニアの単体ガスあるいはこれにアルゴン、ヘリウム、水素、ネオン、一酸化炭素などの非酸化性ガスとを混合した雰囲気を使用する。

本発明において、2次加熱焼結は無加圧下、あるいは加圧下の何れによつても行うことができ、無加圧焼結によつても高密度、高強度の焼結体を得ることができる。加圧焼結は通常のホットプレス、熱間静水圧プレス、雰囲気加圧等が可能である。

本発明において、焼結助剤は0.05vol%より少ないと焼結反応が充分に進行しない、また10vol%より多いと焼結体中に存在する $\text{SiC}$ と $\text{Si}_3\text{N}_4$ 系の量が少なくなり、 $\text{SiC}$ と $\text{Si}_3\text{N}_4$

$\text{Si}_3\text{N}_4$ を焼結助剤により強固に結合することにより、高靱性、高耐熱衝撃性、高強度、高寸法精度の焼結体を得られるので構造用材料への利用範囲を拡大するものである。

#### 〔実施例〕

以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。

#### 実施例1

平均粒径0.9 $\mu\text{m}$ の金属 $\text{Si}$ 粉末60部と平均粒径16 $\mu\text{m}$ の $\alpha$ - $\text{SiC}$ 粉末40部に焼結助剤として $\text{Y}_2\text{O}_3$ を5vol%添加し、メタノールと一緒にボットミルで混合、乾燥した後、ブレンダーでワックスを9部添加して、150℃で加圧ニーダを用いて5時間混練した。そして、混練物を破砕し、150℃、1000 $\text{kgf/cm}^2$ の条件で $\phi 65 \times 10 \text{mm}$ のものを成形した。成形体中のワックス分を除去するために3℃/hで450℃まで加熱した。そして、窒素ガス中1450℃まで段階的に長時間かけて1気圧中で加熱処理し、一次焼結体を得た。

一次焼結体の相対密度は90%、寸法変化率0.15%であった。

この一次焼結体をアルゴン雰囲気中100気圧2000℃で30分保持しSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-SiC焼結体を得た。この焼結体の試験結果を第1表に示す。ここで、熱衝撃抵抗性は、焼結体を1300℃で30分間保持した後、水中に急冷した。そして亀裂を見出すまで反復した回数を示す。

第1表

試料 No	焼結体組成比		収縮率 (%)	曲げ強度 (MPa)	熱衝撃値 (回)	破壊靱性値 k <sub>1c</sub> (MPa <sup>1/2</sup> )
	SiC系	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 系				
1	40	60	4.2	780	67	8.2

これにより、SiCのみのk<sub>1c</sub>値よりかなり大きくなっているのが判る。また、収縮率が4.2%と、一般の常圧焼結法に比べかなり小さく、高寸法精度にすぐれていることが判る。

## 実施例2

実施例1と同様にして、焼結助剤の種類を変えて、1800℃から2200℃の温度範囲で焼結して得たSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-SiC複合材の特性を第2表

試料 No	添加物 (5wt%)	相対密度 (%)	収縮率 (%)	曲げ強度 (MPa)	熱衝撃値 (回)	K <sub>1c</sub> (MPa <sup>1/2</sup> )
1	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	98	4.7	750	65	8.0
2	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	98	4.7	750	66	8.1
3	CaO	99	5.1	780	67	7.9
4	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	97	4.7	745	65	8.4
5	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	97.5	4.6	748	67	8.2
6	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	97.5	4.7	749	67	7.9
7	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	98	4.7	752	68	8.5
8	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	98	4.9	750	70	8.0
9	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	98.5	4.9	760	69	8.5
10	Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	97.5	4.5	745	68	8.2
11	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	98.5	4.8	757	69	8.7
12	Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	98	5.1	754	65	8.4
13	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	97	4.7	745	68	8.5
14	Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	97	4.5	742	67	8.1
15	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	98	4.6	760	69	7.9
16	Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	97.5	4.6	748	70	8.4
17	無添加	90	0.15	350	34	4.1
18	SiO <sub>2</sub>	91	1.2	365	35	3.9
19	BaO	92	1.4	391	31	3.5
20	CuO	92	1.5	402	32	3.8
21	Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	93	1.8	411	35	4.2
22	WO <sub>3</sub>	91	0.9	361	35	4.2
23	PtO <sub>2</sub>	91	1.1	372	32	4.1
24	HfO <sub>2</sub>	93	1.6	398	39	4.4
25	Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	93	1.8	415	30	4.4
26	SnO <sub>2</sub>	92	1.5	400	31	4.2
27	ZnO	91	0.8	371	32	4.0

これらにより、本発明は高強度、耐熱衝撃性、  
 韧性、高寸法精度に優れていることが判る。

### 実施例 3

実施例 1 と同様にして、焼結助剤の種類を変えて、  
 1800~2200℃の温度、100気圧の  
 圧力の条件で焼結して得たSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-SiC複合  
 材の特性を第3表に示す。ここで、焼結体中の  
 SiCとSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の組成比は40:60と一定で  
 ある。以上より、本発明品は、耐熱衝撃性、韧性、  
 高寸法精度に優れていることが判る。

第 3 表

試料 No	添加物 (Vol %)	相対密度 (%)	収縮率 (%)	強度 (MPa)	熱衝撃値 (回)	K <sub>IC</sub> (MPa <sup>1/2</sup> )
1	Al <sub>2</sub> N	99	5.8	810	69	9.3
2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99	5.7	790	70	9.2
3	BeO	97	4.6	720	68	8.5
4	MgO	98	4.9	790	67	8.4
5	SiO <sub>2</sub>	98	5.1	783	69	7.8
6	CaO	97	4.7	742	65	7.5
7	TiO <sub>2</sub>	98	4.9	751	64	8.3
8	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	97	4.5	745	68	9.0
9	CrO <sub>3</sub>	99	5.7	787	71	8.3
10	MnO <sub>2</sub>	99	5.8	792	67	8.4
11	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	98	5.1	781	68	8.1
12	CoO	98	4.8	742	66	7.8
13	Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	98	4.6	748	68	7.9
14	ZnO	97.5	4.5	721	65	7.9
15	ZrO <sub>2</sub>	97.6	4.6	714	68	7.5
16	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	98	5.1	742	68	7.4
17	MoO <sub>3</sub>	98	5.2	731	67	7.8
18	SeO <sub>2</sub>	98	5.0	753	70	7.7
19	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	97.5	4.7	741	64	7.5
20	TiN	98	4.8	719	69	7.3
21	TaN	98	4.9	741	67	7.8
22	BN	99	5.1	792	69	8.7
23	無添加	90	0.15	350	35	4.1
24	Fe <sub>3</sub> N	92	1.1	372	35	4.2
25	Li <sub>3</sub> N	91	0.8	371	35	4.1
26	Mg <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	91	0.9	368	35	4.1
27	CrN	93	1.4	403	35	4.3
28	Ca <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	93	1.5	421	34	4.3

## 実施例4

実施例1, 2, 3と同様にして、焼結助剤の種類を変えて得た $\text{Si}_3\text{N}_4$ - $\text{SiC}$ 複合材の特性を第4表に示す。

試料 No	焼結助剤 (vol %)	相対密度 (%)	収縮率 (%)	曲げ強さ (MPa)	熱衝撃値 (回)	K <sub>IC</sub> ( $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ )
1	$\text{La}_2\text{O}_3$ : 3 $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 2	98	5.4	792	69	9.0
2	$\text{AlN}$ : 2 $\text{MnO}_2$ : 3	99	5.7	805	68	9.1
3	$\text{Eu}_2\text{O}_3$ : 1 $\text{MgO}$ : 2 $\text{TaN}$ : 2	99	5.9	812	67	8.9
4	$\text{Y}_2\text{O}_3$ : 1 $\text{Sm}_2\text{O}_3$ : 1 $\text{TiO}_2$ : 3	98	5.1	781	69	8.7
5	$\text{ZnO}$ : 1 $\text{MgO}$ : 2 $\text{CaO}$ : 2	98	5.3	792	68	8.8
6	$\text{CeO}_2$ : 2 $\text{HfO}_2$ : 2 $\text{Yb}_2\text{O}_3$ : 1	98.5	5.5	804	67	9.1

以上より、本発明品は高強度、耐熱衝撃性、靱性、高寸法精度に優れているものが判る。

## 実施例5

実施例1と同様にして、焼結助剤の添加量を変えた場合の結果を第5表に示す。

第5表

試料 No	$\text{Y}_2\text{O}_3$ 添加量 (vol %)	収縮率 (%)	曲げ強さ (MPa)	熱衝撃値 (回)	K <sub>IC</sub> ( $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ )
1	0	1.5	450	35	4.2
2	0.03	1.9	490	40	4.5
3	0.05	3.2	610	69	6.2
4	1	4.0	720	69	7.3
5	5	4.2	780	67	8.2
6	10	4.5	792	69	8.5
7	15	4.3	733	42	4.7
8	20	4.7	677	37	4.0
9	30	5.6	600	32	3.8
10	40	7.2	560	30	3.7
11	50	8.1	520	21	3.7

第1図に、焼結助剤添加量と曲げ強さの関係を

示す。第2図に、焼結助剤添加量とK<sub>IC</sub>の関係を示す。また第3図に、焼結助剤添加量と熱衝撃値の関係を示す。

これより、曲げ強さ及びK<sub>IC</sub>は助剤添加量0.05 vol %から大きくなり、10 vol %より多くなると小さくなっているのが判る。また熱衝撃抵抗は、助剤添加量が10 vol %より多くなると低下しているのが判る。以上より、本発明品は高強度、耐熱衝撃性、靱性にすぐれているのが判る。

## 実施例6

実施例1と同様にして焼結体中の $\text{SiC}$ 含有量を変えた場合の結果を第6表に示す。

第4図に、 $\text{SiC}$ 含有量と熱衝撃値の関係を示す。第5図に、 $\text{SiC}$ 含有量とK<sub>IC</sub>の関係を示す。これより、 $\text{SiC}$ 含有量が10 vol %より少ないか、60 vol %より多いと $\text{SiC}$ と $\text{Si}_3\text{N}_4$ の複合効果がなくなり、熱衝撃抵抗、K<sub>IC</sub>が低下していることが判る。つまり、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 単体、 $\text{SiC}$ 単体に較べすぐれていることが判る。以上より本発明品は、特に耐熱衝撃性、靱性にすぐれている

ことが判る。

第 6 表

試料 No	焼結体中の SiC 含有量 (vol %)	焼結助剤添加量 (vol %)	曲げ強さ (MPa)	熱衝撃値 (回)	K <sub>IC</sub> (MPa <sup>1/2</sup> )
1	0	CeO <sub>2</sub> : 5 MgO: 5	750	32	3.8
2	5	"	762	45	5.0
3	10	"	795	62	7.0
4	20	"	800	70	8.1
5	40	"	812	71	8.2
6	60	"	795	65	6.7
7	70	"	600	47	5.2
8	80	"	510	36	3.1
9	90	"	420	23	2.4

## 実施例 7

実施例 1 と同様にして金属 Si 粉末, SiC 粉末の粒径を変えて焼結した結果を第 7 表に示す。焼結助剤は、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 5vol %, AlN: 3vol % である。

第 7 表

試料 No	原料粒径(μm)		焼結体組成比		曲げ強さ (MPa)	熱衝撃値 (回)	K <sub>IC</sub> (MPa <sup>1/2</sup> )
	Si	SiC	SiC	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 系			
1	0.3	16	40	60	802	69	8.5
2	0.9	16	40	60	804	70	8.4
3	5.0	16	40	60	758	69	8.2
4	7.2	16	40	60	745	69	8.2
5	10.0	16	40	60	682	66	8.0
6	11.2	16	40	60	570	60	6.2
7	15.2	16	40	60	521	47	5.4
8	0.9	0.3	40	60	801	68	8.0
9	0.9	1.0	40	60	808	70	8.3
10	0.9	16	40	60	804	70	8.4
11	0.9	32	40	60	754	69	7.9
12	0.9	64	40	60	731	69	7.7
13	0.9	98	40	60	708	70	6.8
14	0.9	106	40	60	609	68	5.8
15	0.9	121	40	60	518	47	4.9

第 6 図から第 8 図に金属 Si 粉末の粒径と曲げ強さ、K<sub>IC</sub>、熱衝撃値の関係を示す。第 9 図、第

10 図に SiC 粉末の粒径と曲げ強さ、K<sub>IC</sub>の関係を示す。これらより、Si 粉末の粒径が 10 μm より大きくなると一次焼結体中に残留 Si が存在するために二次焼結時に Si が蒸発し、曲げ強さ、熱衝撃値、靱性が低下していることが判る。また、SiC 粒子が 100 μm より大きくなるとへき開しやすいために曲げ強さ、K<sub>IC</sub>が低下しているのが判る。以上より本発明品は、高強度、耐熱衝撃性、靱性にすぐれていることが判る。

## 実施例 8

実施例 1 と同様にして得られた Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-SiC 複合材と、出発原料を Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>粉体、SiC 粉末及び焼結助剤として同様にして得られた Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-SiC 複合材の結果を第 8 表に示す。ここで、焼結助剤は Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 5vol %, MnO: 5vol % を添加した。

第 8 表

	出 発 原 料		焼 結 体 vol 比		相 対 密 度 (%)	収 縮 率 (%)	曲 げ 強 さ (MPa)	熱 衝 撃 値 (回)	K <sub>IC</sub> (MPa <sup>1/2</sup> )
	40部	60部	SiC	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 系					
本 発 明 品	α-SiC (16μm)	Si (0.9μm)	40	60	99	5.4	841	71	8.8
	β-SiC (16μm)	Si (0.9μm)	40	60	99	5.4	821	70	8.4
	非品質 SiC (16μm)	Si (0.9μm)	40	60	99	5.7	851	70	8.9
比 較 例	α-SiC (16μm)	α-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (0.9μm)	40	60	92	12	521	47	6.4
	β-SiC (16μm)	α-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (0.5μm)	40	60	93	16	545	44	6.5
	非品質 SiC (16μm)	α-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (0.8μm)	40	60	93	15	548	45	6.8

これにより、本発明品は、SiC粉末とSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>粉末を出発原料としたものに比べ、高寸法精度でかつ高強度、耐熱衝撃性、韌性にすぐれていることが判る。また、本発明品は、SiC粒子がα、β、非品質であつてもすぐれた特性を示していることが判る。

## 実施例9

出発原料を平均粒径0.9μmの金属Si粉末と平均粒径0.3~100μmのSiC粒子の組み合わせについて実施例1と同様にして得られたSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-SiC複合材の結果を第9表に示す。

第 9 表

試料 No	SiC原料 (vol%)			焼結助剤 (vol%)	収縮率 (%)	曲げ強さ (MPa)	熱衝撃値 (回)	K <sub>IC</sub> (MPa <sup>1/2</sup> )
	α-SiC	β-SiC	非品質SiC					
1	30 (16μm)	10 (0.5μm)	10 (8μm)	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (10vol%)	5.3	852	69	8.8
2	10 (84μm)	10 (0.3μm)	20 (8μm)	"	5.7	763	69	8.1
3	5 (0.3μm)	30 (1.2μm)	5 (18μm)	"	5.2	872	70	9.1
4	5 (0.3μm)	5 (1.7μm)	30 (4μm)	"	4.8	891	69	9.0
5	5 (88μm)	20 (0.3μm)	15 (5μm)	"	5.4	781	71	8.3



## 実施例10

金属SiとSiC粉末及び焼結助剤に $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粉末を添加し、実施例1と同様にして得られた $\text{Si}_3\text{N}_4$ -SiC複合材の試験結果を第10表に示す。

第 10 表

試料 No	出 発 原 料 ( 重量部 )			焼結助剤 (vol%)	収 縮 率 (%)	曲げ強さ (MPa)	熱衝撃値 (回)	K <sub>IC</sub> ( $\text{MPa}\cdot\text{m}^{\frac{1}{2}}$ )
	金属Si	$\alpha$ -SiC	$\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$					
1	60 (0.9 $\mu\text{m}$ )	40 (16 $\mu\text{m}$ )	—	$\text{Y}_2\text{O}_3$ (5)	4.2	780	67	8.2
2	59 (#)	"	1 (0.5 $\mu\text{m}$ )	"	4.2	778	68	8.1
3	55 (#)	"	5 (#)	"	4.3	785	70	8.3
4	50 (#)	"	10 (#)	"	4.5	773	70	7.9
5	45 (#)	"	15 (#)	"	5.8	731	68	6.9
6	40 (#)	"	20 (#)	"	7.1	701	67	6.5
7	30 (#)	"	30 (#)	"	8.2	621	66	6.1
8	20 (#)	"	40 (#)	"	11.8	555	61	5.9
9	10 (#)	"	50 (#)	"	13	551	55	5.9
10	—	"	60 (#)	"	15	534	52	5.8

以上より、 $\text{Si}$ と $\text{Si}_3\text{N}_4$ 添加量が多くなると共に、収縮率が大きくなり、曲げ強さ、熱衝撃値、靱性が小さくなっているのが判る。従つて、 $\text{Si}$ と $\text{Si}_3\text{N}_4$ の添加量は、30vol%以下が好適であると考えらる。

#### 実施例 11

平均粒径 $0.9\mu\text{m}$ の金属 $\text{Si}$ 粉末70部と平均粒径 $16\mu\text{m}$ の $\alpha\text{-Si}$ 粉末40部に焼結助剤として $\text{Y}_2\text{O}_3$ :5vol%,  $\text{MgO}$ :3vol%添加した混合粉末に、結合剤として有機珪素高分子化合物をキシレンと一緒にボツトミルで混合、乾燥した後、 $150^\circ\text{C}$ 、 $1000\text{kgf/cm}^2$ の条件で $\phi 60 \times 10\text{mm}$ に成形した。そして窒素とアンモニアの混合雰囲気中で $1100^\circ\text{C}$ から $1600^\circ\text{C}$ まで段階的に長時間加熱し、そして窒素雰囲気中で $1900^\circ\text{C}$ で1時間保持した。得られた焼結体の各特性を第11表に示す。

第 11 表

試料 No	有機珪素高 分子化合物 (重量部)	相対 密度	収縮率 (%)	曲げ強さ (MPa)	熱衝撃値 (回)	Kic ( $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ )
1	ポリシラン化合物 分子量:10000 (10)	99	6.1	853	72	9.5
2	シリコンイミド 化合物分子量: 2500 (10)	99	6.0	851	71	9.3
3	ポリシル化合物 分子量:1000 (15)	99	5.9	847	71	9.2

#### 実施例 12

実施例1と同様にして、出発原料を金属 $\text{Si}$ 粉末と焼結助剤として得られた焼結体の試験結果と本発明品との比較を第12表に示す。

第 12 表

出 発 原 料 (部)	収 縮 率 (%)	相 対 密 度 (%)	曲 げ 強 さ (MPa)	熱 衝 撃 値 (回)	Kic ( $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ )
$\text{Si}$	60	40	5	5	5
$\text{SiC}$	40	5	5	5	5
$\text{Y}_2\text{O}_3$	5	5	5	5	5
本発明	4.2	98	780	67	8.2
比較例	6.4	98	740	32	4.1

これにより、複合組織である本発明品は単一母材のポイト反応焼結 $\text{Si}_3\text{N}_4$ に較べ、寸法精度、強度、耐熱衝撃性、靱性に優れていることが分る。

#### 実施例 13

実施例1で得られた焼結体を $\phi 30 \times \phi 20 \times 8\text{mm}$ の摺動試験用リングに加工し、摺動面を $1\mu\text{m}$ のダイヤモンドバブで研磨した後、下記の条件で乾式摺動試験を行った。その結果を第13表に示す。

##### 摺動条件

試験後：メカニカルシールタイプ (Ring on Ring 方式)

潤滑方式：無潤滑

摺動速度： $100\text{m/min}$

面圧： $1.5\text{kgf/cm}^2$

時間：100時間

第 13 表

No	材 料 名	動摩擦係数	摩耗量 100h ( $\times 10^{-3}$ mm <sup>3</sup> /mmkg)
1	本発明品	0.07	4

また、比較材料について同様の条件でテストした結果を第14表に示す。この結果から本発明品は耐摩耗性にもすぐれていることが判る。

第 14 表

No	材 料 名	動摩擦係数	摩耗量(100h) ( $\times 10^{-3}$ mm <sup>3</sup> /mmkg)
1	アルミナ	0.85	41
2	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	0.80	52
3	SiC	0.21	17
4	超硬合金	焼付	—
5	ジルコニア	0.52	27

## 実施例

水平式の連続鋳造設備における鋳型とタンディッシュとを連結する鋳型注入口用耐火物として本発明品を適用してみた。第11図に水平式連続鋳造設備の概略図を示す。鋳型注入口用耐火物1はタンディッシュ2と鋳型3を連絡している。

第 15 表

焼結体組成	造 ト コス	摩 耗 度	食 区	SUS304	S45C	熱衝撃 割れの有無
本発明品	小	小	小	小	小	無
実施例3 No.22	小	大	大	大	大	有
常圧焼結 Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	小	小	大	小	小	有
ホントプレス BN	大	小	小	大	大	有
常圧焼結 SiC	小	大	大	大	大	有
比 較 例						

実施例3のNo.22で得られた焼結体を鋳型注入口用耐火物として使用し、20tの炭素鋼(S45C)とステンレス鋼(SUS304)を鋳込んだ。その時の侵食程度、摩耗程度、熱衝撃による割れの有無を第15表に示す。比較の為に、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、BN、SiCについても示す。

以上の結果から、水平連続用耐火物としては、本発明品が安価で、耐食性、耐摩耗性、耐熱衝撃性にすぐれていることから有効であり、提案を安定に行うことができる。

## 〔発明の効果〕

本発明によれば、SiC粒子と生成Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>を焼結助剤を添加することにより強固に結合することができ、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>とSiCの特長を兼ね備えることができるので、高強度、高靱性の焼結体を提供することができる。

## 4. 図面の簡単な説明

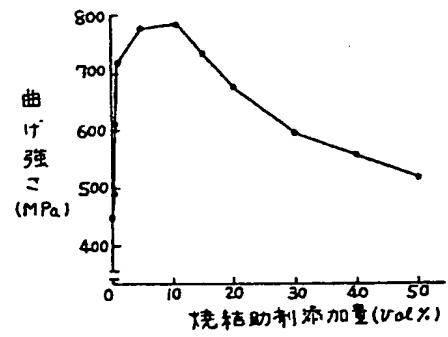
第1図～第3図は、焼結助剤添加量と曲げ強さ、靱性値、熱衝撃値の関係を示す曲線図、第4図および第5図は、焼結体中SiC含有量と熱衝撃値、靱性値の関係を示す曲線図、第6図～第8図は、金属Si粒径と曲げ強さ、靱性値、熱衝撃値の関係を示す曲線図、第9図および第10図は、SiC粒径と曲げ強さ、靱性値の関係を示す曲線図、第11図は、水平式連続鋳造機の断面図である。

1…鋳型注入口用耐火物、2…タンディッシュ、3

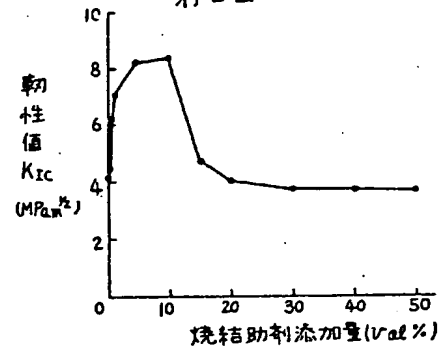
…鋁型。

代理人 弁理士 小川勝男

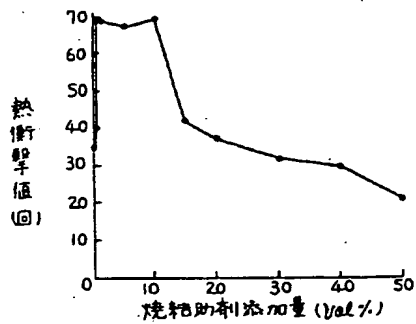
第1図



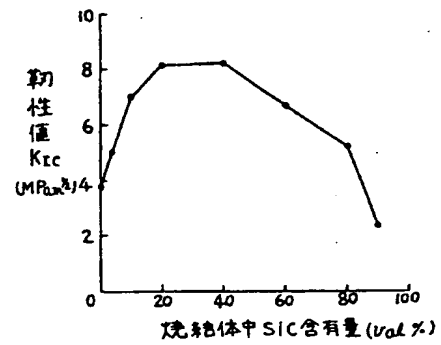
第2図



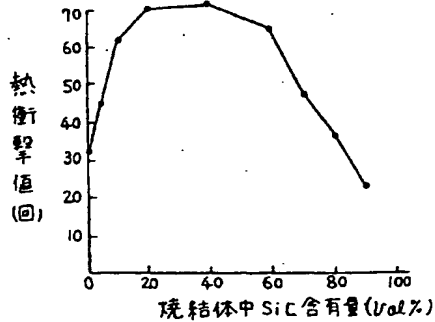
第3図



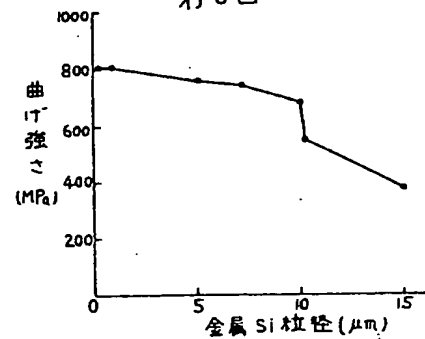
第5図



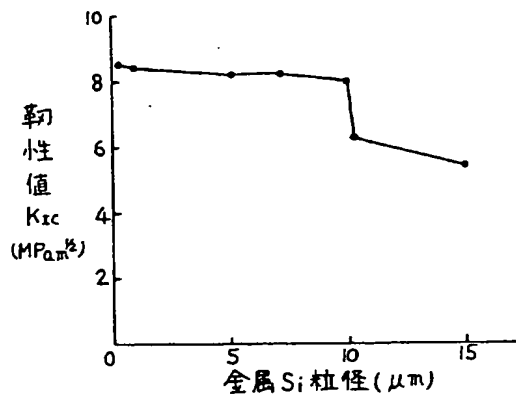
第4図



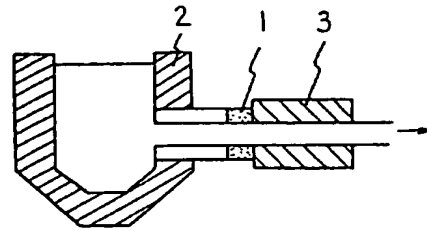
第6図



第7図

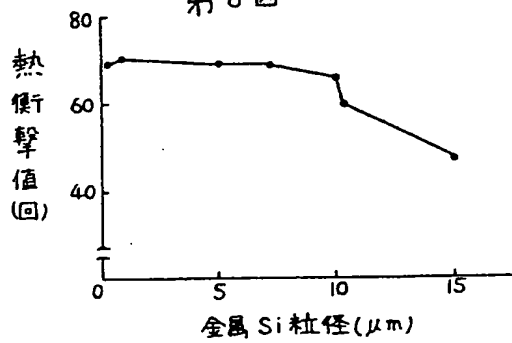


第11図

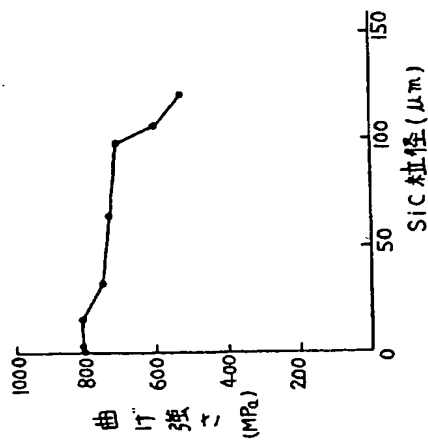


- 1 --- 鑄型注入口用耐火物
- 2 --- サンド
- 3 --- 鑄型

第8図



第9図



第10図

